

## <報文>熔鐵中に於ける珪素の擴散

著者	齋藤 恒三, 丸谷 和夫
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	9
号	2
ページ	271-276
発行年	1954-03-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32199">http://hdl.handle.net/10097/32199</a>

# 熔鐵中に於ける珪素の擴散

齋 藤 恒 三\* 丸 谷 和 夫\*

Diffusion of Silicon in Molten Iron. By Tunezô SAITÔ and Kazuo MARUYA.

As the first step in the study on the kinetics of steelmaking reaction, diffusion coefficients of silicon in molten Fe-C alloy (Carbon-saturated) were determined between 1,400° and 1,600°C.

The experimental results were expressed by the following relation :

$$\log D = 1.23 - 2.23 \times 10^3/T, \text{ or} \\ D (\text{cm}^2/\text{day}) = 17.1 \exp (-5.13 \times 10^3/T).$$

That is, diffusion coefficient  $D$  between 14,00° and 1,600°C was  $0.9 \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ;  $D$  increased with the rise of temperature, the temperature coefficient being considerably small; the activation energy was about 10,200 cal/g-atom.

The concentration of carbon changed as the diffusion of silicon proceeded, in parallel with the value of the solubility limit of carbon in molten Fe-Si alloy. (Received Dec. 1, 1953)

## 1. 緒 言

製鋼反應について從來平衡論的研究が多かつたが、近時速度論的研究の重要性が廣く認識されて來た。著者等<sup>1)</sup>は速度論的研究の第一歩として<sup>2)</sup>下熔鐵及び熔滓中の各種元素の擴散について實驗中で、已に熔滓中のSの擴散について報告したが、本報は熔鐵中に於ける擴散研究の第1報である。

さて、從來の擴散の研究は大部分固體狀態に於けるもので特に高融點の熔融金屬については信頼すべき報告が少い。熔鐵中の諸元素の擴散については1932年 Holbrook, Furnas 及び Joseph<sup>2)</sup>が黒鉛容器(Cの擴散のみアルミナ容器)を用いてC, Si, Mn, P 及びS について實驗を行いついで1935年 Paschke 及び Houttmann<sup>3)</sup>がマグネシヤ容器を使つて純鐵中のC, Si 及びMnの擴散の研究を報告している。兩者の研究に於て比較的良好な結果を與へているものはSi だけであり、その他の元素の擴散については確實な知見を得ることが出来ない。依つて著者等は熔鐵(C飽和)中の諸元素の擴散に關する研究を企圖し、先づSiの擴散恒數及びその溫度係數を求め、更にSiの擴散に對應するCの濃度變化について検討した。

## 2. 實 驗 方 法

本研究に於ては第1圖(a)に示す様な擴散試片の組合せにより、所謂無限長半空間法を用いて擴散恒數を求めることにしたが、この方法を採用するに當り次の諸點に留意して豫備實驗を行つた。

### a) 豫 備 實 驗

#### i) 爐内溫度均一性及び溫度測定

試片内に溫度の不均一があると對流が起り擴散の精測が出来ないから爐内の溫度均一性については特に留意した。加熱爐として35 kVA 高周波電氣爐を使用し、爐内の溫度均一性を良くするためコイル内に第1圖(b)の如く黒鉛片を配置して黒鉛容器内試片部(直徑4 mmの孔)にPt-Pt-Rh 熱電對を挿入して各部の溫度を測定した。その結果は第2圖の通りでこの黒鉛配置に依り1,400°C に於て高さ約11cmの範圍を $\pm 11^\circ\text{C}$ 以内に保つことが出來た。

擴散實驗中の試片溫度は試片の上表面部を光學高溫計で覗いて測定した。この光學高溫計については豫め次の如く補正を施した。即ち黒鉛容器に上部より擴散試片の接觸面まで孔をあけ、これに

選鑛製鍊研究所報告 第181號

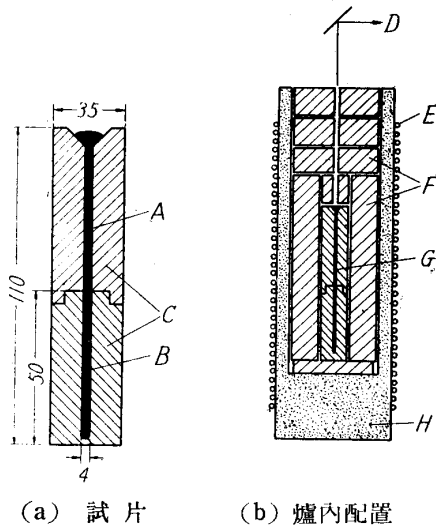
\* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) 齋藤恒三, 川合保治: 金屬誌, 17 (1953), 434; Science Repts. Research Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, 5 (1953), 460.

2) Holbrook, W. F., C. G. Furnas and T. L. Joseph: Ind. Eng. Chem. 24 (1932), 993.

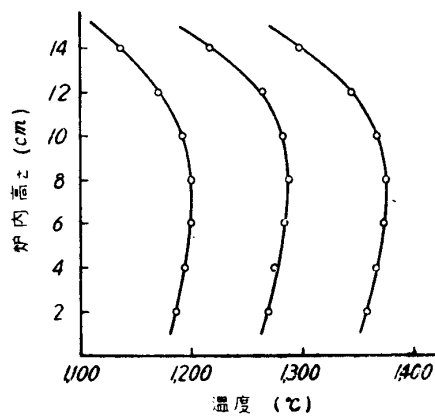
3) Paschke, M. und A. Houttmann: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935), 305.

豫め補正しておいた Pt-Pt-Rh 熱電對を挿入して擴散實驗の状態のまゝで兩溫度計を比較した。



第1圖 試片及びその爐内配置

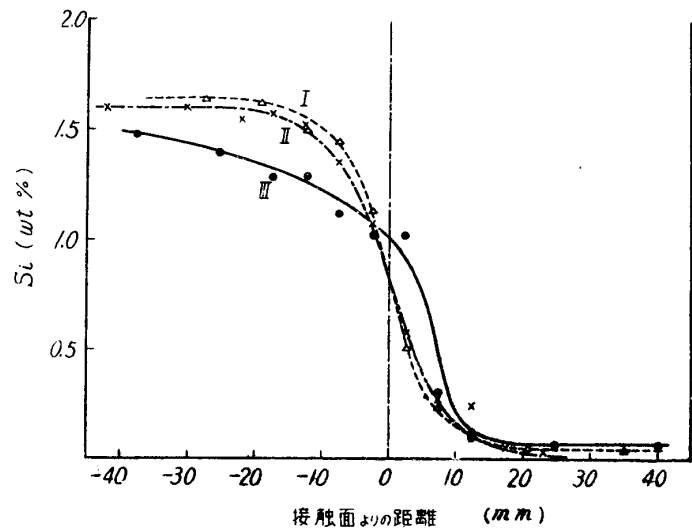
- A : Fe-C-Si 合金
- B : Fe-C 合金
- C : 黒鉛容器
- D : 光高溫計
- E : 高周波電氣爐コイル
- F : 黒鉛
- G : 試片
- H : マグネシヤスタンプ



第2圖 爐内溫度均一性

### ii) 試片の直径について

試片の直径が太すぎると湯が對流又は誘導攪拌の影響を受けるし、又細すぎれば良好な試片を作ることが困難になるばかりでなく、分析時の試量採取量が少くなり分析の精度が著しく落ちる。従つて擴散試片の適當な直径を決定することが必要である。Holbrook<sup>2)</sup>等は 2~4 mm, Paschke<sup>3)</sup>等は 2.5~3 mm の直径を用いた。著者等は 3, 4, 5 mm の3種の直径について各々3回實驗を行い、擴散後の試片内濃度分布を検討した所 3 mm 及び 4 mm の時は比較的良好な結果を得たが、5 mm の時は主に含 Si 側の濃度曲線がくづれた。第3圖にその狀況の一例を示す。大體 4 mm 以下の試片では良好な結果



第3圖 種々の試片 (直径 3, 4, 5 mm) の擴散曲線

- I :  $\phi$  3 mm, 1,555°C, 53 min,
- II :  $\phi$  4 mm, 1,470°C, 81 min,
- III :  $\phi$  5 mm, 1,585°C, 83 min,

が得られるが細くなると、上述の如く分析及び試料作製に困難が生ずるので以後の實驗にはすべて直径 4 mm の試片を用いることとした。

### iii) 試片對の接續について

X 線透過試驗により健全と認められた上記直径 4 mm の試片について數回の豫備擴散實驗を行つた所、Fe-C-Si 合金試片を Fe-C 試片の下に配置した場合、屢々不規則な濃度分布を示した。これは擴散實驗中  $2C + SiO_2 \rightarrow Si + 2CO$  反應に依り發生する CO ガスの浮昇が全試片熔湯を攪拌する爲と解される。式中の  $SiO_2$  は試片内の微量非金屬介在物狀態にある  $SiO_2$  であるが、かかる反應は激しくはないが生起しているものと推察される。(肉眼觀察では試片からのガス發生を認めることが出来なかつた。) 逆に Fe-C-Si 試片を上 に接續した場合には、たとえこの攪拌があつても Si 濃度の一様な試片上部のみに於ける攪亂に止るから、その影響を無視出来たのであろう。

又 Fe-C-Si 合金の細い鑄造試片は Fe-C 試片に較べて良好なものを作ることが難かしく缺陷が多かつたので、この試片は結局鑄造し易い太い棒を鑄込み、之を規定の直径 4 mm に削ることとした。

以上の豫備實驗により決定した實驗條件で擴散實驗の再現性を調査した所第4圖に示すような略満足すべき結果が得られた。

#### b) 擴散用試片の作製

以上の豫備實驗により試片の直徑は4mmを撰び、又第1圖に示す様に Fe-C-Si 合金試片を Fe-C 試片の上に接續する配置で擴散實驗を行うことにしたが、試片の熔解原料としては第1表のものを用いた。

尙、熔解坩堝及び擴散實驗用黒鉛容器の原料としては、燃焼残渣 0.21%、残渣中の Si 0.02% なる良質の黒鉛棒を使用した。

Fe-C 試片は上記の黒鉛坩堝中で電解鐵を熔解(約1,550°C)し、Cを飽和させた後、これを金型に鑄込み、焼戻して細片狀に削り、次に之を擴散實驗用黒鉛容器(第1圖(a), 直徑35mm, 長さ60mm)の細孔(直徑4mm, 長さ約50mm)に熔入し、X線検査により缺陷のないものを擴散試片とした。この試片の Si 分析値は 0.008% であつた。Fe-C-Si 合金に於ても同様な黒鉛坩堝を用いて C 飽和の規定 Si% の合金を熔製したが、これは已述の理由により、直徑10mm の金型に鑄込み、規定寸法(直徑4mm, 長さ50mm)の試験片に削り、擴散實驗用黒鉛容器中の同形同大の細孔に挿入した。これら兩試片は第1圖(a)の如く密着組合せて擴散試料とした。

#### c) 實驗操作

豫め X 線検査により健全であると認めた二個一對の試片を 35 kVA 高周波電氣爐の均一溫度範圍内に入れ、出来るだけ早く所要溫度まで上げ、その溫度に於て一定時間保持し、擴散實驗後爐冷した。溫度調節は手動に依つたが、細心の注意を拂つても電壓變動その他に依り、1,500°C に於て  $\pm 12^\circ$  の變動はさけられなかつた。試片は厚さ約 1mm の金鋸を以つて 5mm 毎に切斷し、Si 及び C の分析を行い試片の濃度分布を求めた。

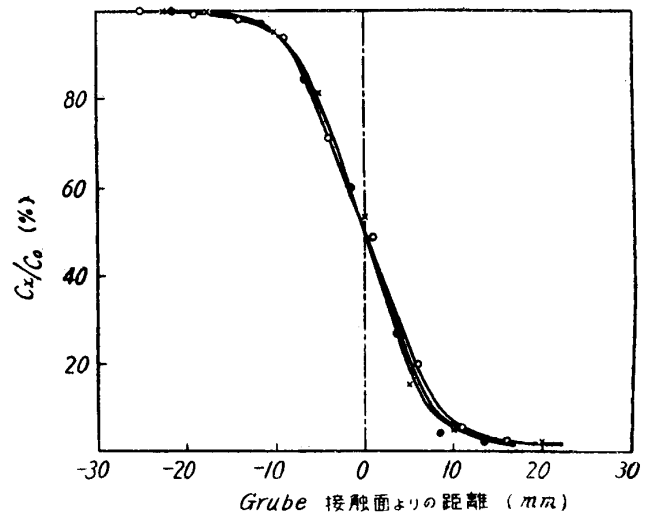
本實驗では室温より 1,600°C まで上げるのに約 22 分を要し、又 1,600°C より湯の凝固點まで冷却するのに約 6 分を要した。その間に擴散は進行しているわけであるから、擴散溫度まで上げて後直ちに爐冷した試料から得た Si の濃度分布曲線を空値(blank)とし、擴散恒數を求めるには擴散實驗後得られる濃度分布曲線からこの空値を差引いて計算した。

#### d) 實驗結果の精度に及ぼす諸因子

上述から明かな様に、本實驗には誤差の原因になる因子が多いが、以下その主なものについて記述する。

i) 試片の截斷は豫め黒鉛容器の上に 5mm 毎に印をつけて厚さ 1mm の金鋸で截斷したが 0.2mm 程度の截斷線のずれは避けられなかつた。

ii) 接觸面の正側から採取した試料は Si 含有量が少いから Si 分析(重量法)に於ける弗酸處理の空値がかなり影響する。又本實驗では分析試料採取量が Si 0.2~0.25g, C 0.1g 位であつたから規定の夫々 1g (Si>1%), 及び 0.3g に比べて少く、それだけ精度も落ちるが已むを得ない。



第4圖 實驗結果の再現性 ( $\phi$  4 mm, Si 1.65%)

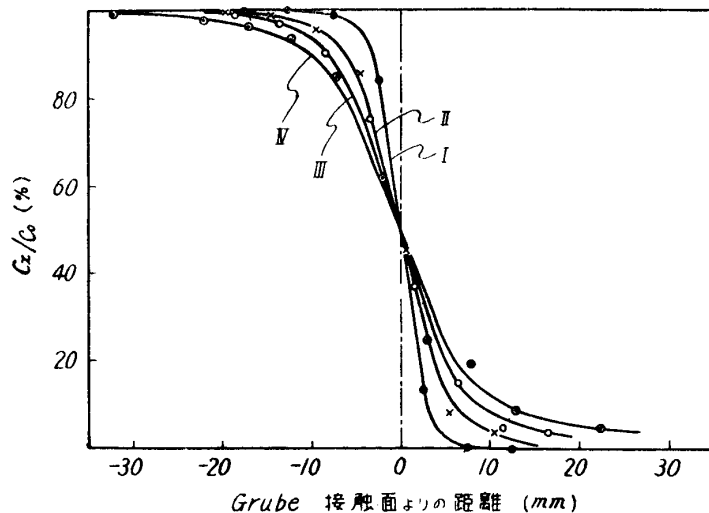
---●--- 1,600°C 70 min  
 ---○--- 1,600°C 85 min  
 ---×--- 1,600°C 85 min

第1表 熔製原料の分析値

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
電解鐵	0.029	0.005	0.008	tr.	0.008
	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	P (%)	
フェロシリコン 1	96.62	3.06	0.02	0.03	
〃 2	85.67	13.97	0.05	0.03	

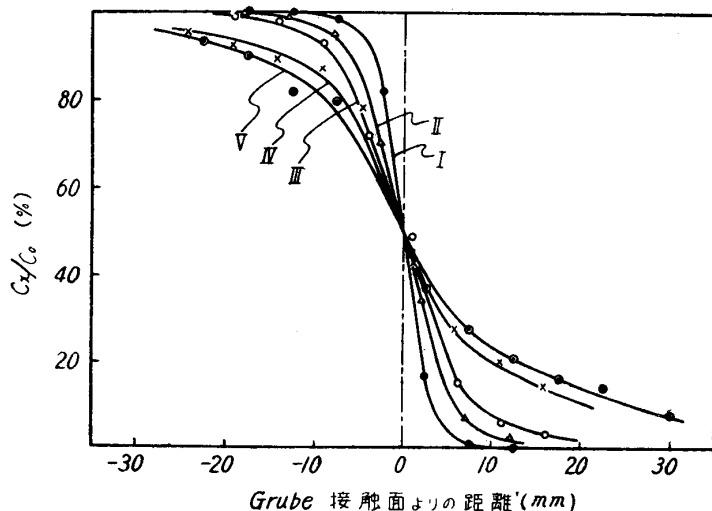
iii) 本實驗裝置に於ては試片は殆ど CO 100% に近い雰囲気内にあるが、實驗後の Si% の一様な範囲内の Si 量は、最初の Si 量より 5~10% 位必ず減少した。Paschke<sup>3)</sup> もこの現象を認めたが原因にはふれていない。Holbrook<sup>2)</sup> 等は黒鉛中に於ける Si の擴散恒数は極めて小さく無視し得ることを確めた。著者等は擴散後試片の側壁をなす黒鉛を厚さ 3 mm だけ削りとり分析して次の結果を得た。即ち擴散實驗前には 0.023% Si (SiO<sub>2</sub> として 0.05%), 實驗後では 0.039% Si であつた。

以上の外、已述の空値、爐内の温度分布等は精度に大きく影響するが、この實驗方法では上述程度のものは避け難い。



第5圖 熔鐵中に於ける Si の擴散曲線 (1,500°C)

- I : 1,500°C, 空値
- II : 1,505°C, 47 min
- III : 1,500°C, 85 min
- IV : 1,500°C, 120 min



第6圖 熔鐵中の Si の擴散曲線 (1,600°C)

- I : 1,600°C, 空値
- II : 1,600°C, 46 min
- III : 1,600°C, 85 min
- IV : 1,600°C, 160 min
- V : 1,600°C, 240 min

### 3. 實驗結果

1,500° 及び 1,600°C に於ける實驗結果の數例を第 5, 6 圖に示す。擴散恒数は Fick の第 2 式  $dc/dt = D d^2c/dx^2$ <sup>4)</sup> に境界條件を與えた場合の解

$$c_x = \frac{c_0}{2} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega} e^{-\omega^2} d\omega \right]$$

より求めた。こゝに  $t$ : 擴散時間 (sec),  $D$ : 擴散恒數 (cm<sup>2</sup>/sec),  $c_x$ : 接觸界面より距離  $x$  (cm) に於ける Si の濃度,  $c_0$ :  $t=0$  に於ける Si の濃度差,  $\omega = x/2\sqrt{Dt}$ , 式中の積分は周知の Gauss の誤差積分である。

接觸面の正側は前述の理由に依り Si 分析の精度が低く又負側の  $c_x/c_0 = 90\%$  以上では分析値の僅少の差が擴散恒數に大きく影響するから  $c_x/c_0 = 75, 80, 85\%$  前後の 3 點から  $D$  を計算しその平均値を採用した。第 2 表にその結果を示す。

猶, Holbrook<sup>2)</sup> 及び Paschke<sup>3)</sup> 等の測定値と比較するため彼等の測定値を第 3 表に要約表示し、且著者等の測定値に於て、擴散に於ける空値を無視した場合、 $D$  は如何程の値を示すかを参考値として第 2 表最右欄に附記した。この参考値は  $c_x/c_0 = 75\%$  に於ける計算値である。

### 4. 考 察

#### a) 擴 散 恒 數

第 2 表より明かな如く、熔鐵中の Si の擴散恒数は 1,400~1,600°C の範囲内に於ては  $0.9 \sim 1.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec

4) 本實驗に於ける Si 濃度範囲及び精度では、擴散恒數  $D$  の濃度依存性が判然しないから、Si% に依る  $D$  の變化を無視した。

第2表 熔鐵中の Si の擴散恒數, (C 飽和)

試料番號	溫度 (°C)	保持時間(min)	Si (%)	擴散恒數 $D \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$	參考值 $\times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ (空値を無視した場合の計算値)
1	1,400	120	1.40	0.8 <sub>8</sub>	2.6 <sub>0</sub>
2	1,400	160	1.35	0.8 <sub>8</sub>	2.4 <sub>2</sub>
3	1,450	83	1.37	1.1 <sub>3</sub>	3.6 <sub>1</sub>
4	1,460	81.5	1.47	1.1 <sub>4</sub>	3.4 <sub>1</sub>
5	1,470	81.0	1.59	1.0 <sub>9</sub>	3.7 <sub>7</sub>
6	1,500	85	1.61	1.0 <sub>6</sub>	3.4 <sub>2</sub>
7	1,500	120	1.31	1.1 <sub>0</sub>	3.2 <sub>2</sub>
8	1,505	47	4.25	0.9 <sub>2</sub>	3.0 <sub>5</sub>
9	1,530	160	1.25	1.2 <sub>4</sub>	2.8 <sub>5</sub>
10	1,600	46	1.43	0.9 <sub>5</sub>	3.8 <sub>2</sub>
11	1,600	70	1.58	1.5 <sub>3</sub>	4.6 <sub>2</sub>
12	1,600	85	1.42	0.9 <sub>5</sub>	3.4 <sub>4</sub>
13	1,600	85	1.51	1.3 <sub>0</sub>	3.8 <sub>0</sub>
14	1,600	160	1.22	1.3 <sub>3</sub>	2.4 <sub>2</sub>
15	1,600	240	0.97	1.3 <sub>0</sub>	2.1 <sub>3</sub>

第3表 熔鐵中の Si の擴散恒數, (Holbrook 及び Paschke)

Holbrook, Furnas &amp; Joseph (1932), (C 飽和)

試料番號	溫度 (°C)	保持時間 (min)	槽中の Si (%)	試片の直徑 (cm)	擴散恒數 $D \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$
1	1,370	45	7.54	0.2~0.4	5.9
2	1,387	120	7.52		5.9
3	1,488	120	7.52		4.9
4	1,532	120	9.26		4.7

Paschke &amp; Houttmann (1935), (純鐵中)

1	1,480	120	2.23	0.25	2.4
2	1,525	150	1.55	0.25	3.9
3	1,525	180	1.62	0.25	3.1
4	1,540	240	1.50	0.3	3.8
5	1,560	90	1.50	0.25	10.3

で Holbrook<sup>2)</sup> ( $6 \times 10^{-5}$ ) 及び Paschke<sup>3)</sup> ( $4 \times 10^{-5}$ ) より低値を示した。この相違は Holbrook 及び Paschke 等がかなり大きい擴散實驗の空値(前述)を無視したためと考へられる。著者等の實驗に依れば擴散の空値は試片が凝固點より所要溫度まで達する時間、及びその溫度から凝固點まで降下する時間の和から推定される値に比してかなり大きく、無視することが出来ないのかゝる補正の必要を認めた。Holbrook<sup>2)</sup> 及び Paschke<sup>3)</sup> 等の實驗に於ては、所要溫度に保持した熔湯の中に固體の試片を浸すのであるから所要溫度まで昇溫するには著者等の場合より短時間ですむが、それでも數分はかゝるものと推定される。併し昇溫に依る試片の膨脹融解により試片の接觸面が攪亂されることは本實驗の場合と同様である。又 Holbrook 等は一定時間保持後試片を熔湯から取出して急冷したから冷却時間は短い、その代り機械的攪拌はさけられないであろう。一方 Paschke 等の場合は試片を熔湯に浸したまゝ冷却するから、Holbrook 等の様な攪拌は少いが著者等の場合と同様に冷却時間がかゝる。結局いづれの方法によるも試片の接觸面にはかなりの攪亂があり、その爲かなり大きい空値となり、これを無視することが出来ない。

## b) 擴散距離と保持時間との關係

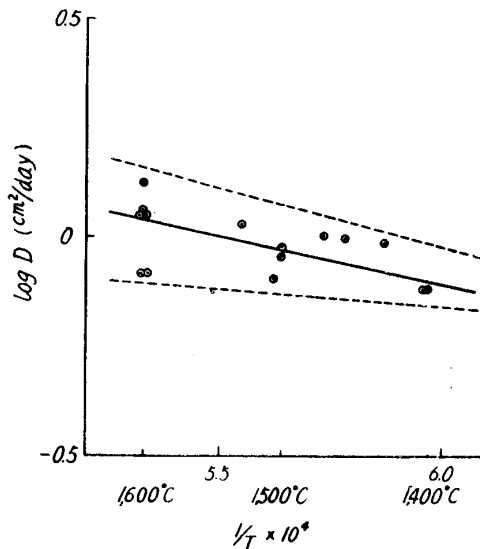
第4表には  $c_x/c_0 = 85, 80, 75\%$  の場合につき  $x/\sqrt{t}$  値を表示したが、同表より明かな如く擴散

第4表 Si の擴散距離 ( $x$ ) と保持時間 ( $t$ ) との關係, ( $x/\sqrt{t}$  の計算値)

$c_x/c_0$ (%)	$x/\sqrt{t}$ (cm/min <sup>1/2</sup> )						
	1,500 (°C)			1,600 (°C)			
	47 (min)	85 (min)	120 (min)	46 (min)	85 (min)	160 (min)	240 (min)
85	0.03 <sub>4</sub>	0.04 <sub>3</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.03 <sub>4</sub>	0.04 <sub>2</sub>	0.04 <sub>7</sub>	0.05 <sub>1</sub>
80	0.02 <sub>3</sub>	0.03 <sub>3</sub>	0.03 <sub>6</sub>	0.02 <sub>3</sub>	0.03 <sub>3</sub>	0.03 <sub>4</sub>	0.03 <sub>6</sub>
75	0.02 <sub>5</sub>	0.02 <sub>7</sub>	0.03 <sub>0</sub>	0.02 <sub>5</sub>	0.02 <sub>7</sub>	0.02 <sub>6</sub>	0.02 <sub>7</sub>

距離は保持時間の平方根に略々比例した。

c) 拡散恒数と温度との関係



第7圖 Siの拡散恒数と温度との関係

$$\log D = 1.23 - 2.23 \times 10^3/T$$

$\log D$  ( $\text{cm}^2/\text{day}$  に換算) と  $1/T$  ( $T$ : 絶対温度) との関係を示した。測定値はかなりばらついているが上限及び下限の二つの破線内に包括することが出来る。今最小二乗法により直線の式を求めると

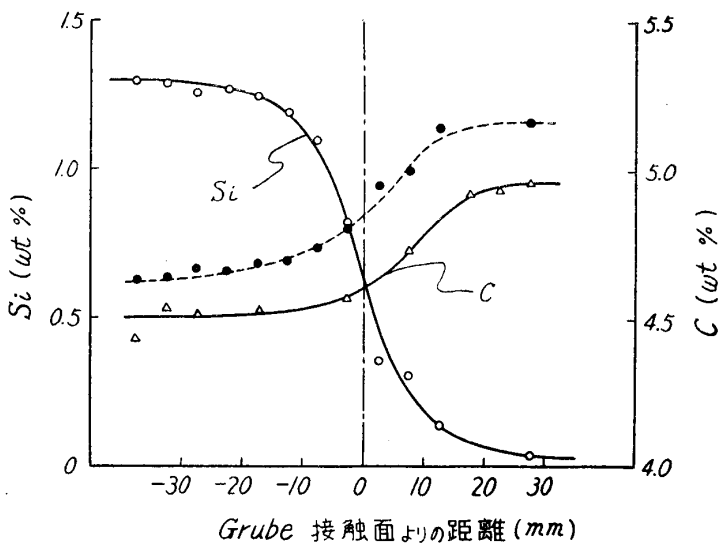
$$\log D = 1.23 - 2.23 \times 10^3/T$$

$D = 17.1e^{-5.13 \times 10^3/T}$ ,  $Q = 10,200 \text{ cal/g-atom}$  即ち拡散恒数は温度上昇と共に増大するが温度係数は小さく、従つて活性化エネルギー  $Q$  も小さい。

d) 珪素の拡散と炭素濃度との関係

試片は C 飽和なる故 Si の拡散進行と共に C 濃度にも変化が起ることは容易に豫想される。第8圖に於て破線は熔融 Fe-Si 合金中の C の飽和溶解度曲線<sup>5)</sup> より Si の拡散に對應する C の濃度を求めたものである。圖中太線は拡散試片の C 分析値を示す。両者は一致していないが、これは C 飽和溶解度曲線を求める場合には熔湯を或

一定温度に保持した後水中に急冷するのであるが、本實驗に於ては試片は爐冷であつて冷却条件を異にするためこの差を生じたものと解される。しかし C 分析値が熔融 Fe-Si 合金中の C の飽和溶解度曲線に對應していることから、C の拡散速度は Si のそれに較べて速く、C は Si と準平衡状態を保ちながら擴散することがわかる。



第8圖 Siの擴散とC濃度との關係  
(1,500°C, 120 min)

## 5. 結 言

實驗條件及び試片の作製に周到な注意をして無限長半空間法に依り熔鐵 (C飽和) 中に於ける Si の擴散につき實驗を行つた結果を要約すると

次の通りである。

a) 熔鐵中の Si の擴散恒数  $D$  と温度  $T$  との關係は次式に依り表はすことが出来る。

$$\log D = 1.23 - 2.23 \times 10^3/T \quad \text{或は} \quad D (\text{cm}^2/\text{day}) = 17.1e^{-5.13 \times 10^3/T}$$

即ち 1,400~1,600°C の範圍内に於て  $D$  は  $0.9 \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であつた。

b) 擴散恒数  $D$  は温度上昇と共に増大するが温度係数は小さく、擴散の活性化エネルギーとして約 10,200 cal/g-atom を得た。

c) 擴散距離は時間の平方根に略比例した。

d) Si の擴散進行と共に C 濃度にも變化が起り熔融 Fe-Si 合金中の C の溶解度曲線に對應する濃度を示した。

5) Small and Wilson: S. B. Thesis, Mass. Inst. Tech. (1942); Discussion Faraday Soc. No. 4 (1948), 47.